

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209672

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/02

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平10-19012

(22)出願日 平成10年(1998)1月30日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 村田 春夫

千葉県佐原市与倉699-35

(72)発明者 鷹尾 長幸

茨城県竜ヶ崎市松ヶ丘3-8-19

(72)発明者 関 俊大

茨城県鹿島郡神栖町知手2972-8

(72)発明者 今関 美地子

茨城県鹿嶋市宮中2028-5

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 インクジェットプリンター用水性記録液及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】耐光性が不充分な、C. I. Pigment Yellow 185他特定C. I. 番号の顔料を用いた上で、より耐光性が良好でかつ彩度及び記録液の貯蔵安定性に優れたインクジェットプリンターに使用するイエロー顔料系水性記録液を得る。

【解決手段】中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液において、顔料がC. I. Pigment Yellow 185、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上の顔料と、C. I. Pigment Yellow 154とを同時に含有することを特徴とするインクジェットプリンター用水性記録液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液において、顔料がC. I. Pigment Yellow 185、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上の顔料と、C. I. Pigment Yellow 154とを同時に含有することを特徴とするインクジェットプリンター用水性記録液。

【請求項2】 アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150KOHmg/gのカルボキシル基を有する有機高分子化合物である請求項1記載のインクジェットプリンター用水性記録液。

【請求項3】 アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150KOHmg/gのカルボキシル基を有する有機高分子化合物であり、かつ、水酸基価20～120KOHmg/gの水酸基を有する有機高分子化合物である請求項1または2記載のインクジェットプリンター用水性記録液。

【請求項4】 アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化した有機高分子化合物と水性媒体との混合液中に顔料を分散させた後、酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させることにより、顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆し、次いで塩基性化合物を加えて、アニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して水性媒体中に分散させてなる水性顔料分散体を含有するものである請求項1、2または3記載のインクジェットプリンター用水性記録液。

【請求項5】 中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法であつて、記録液の製造工程において、顔料がC. I. Pigment Yellow 185、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上の顔料と、C. I. Pigment Yellow 154とを同時に含有させて分散することを特徴とするインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、イエロー色のインクジェットプリンター用水性記録液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、騒音の発生が少ない、ランニングコストが安い、カラー化が容易等の特徴があり、近年急速に普及して来た。

【0003】 インクジェットプリンター用水性記録液の着色剤として、従来、染料が用いられてきたが、染料は

10 透明性、鮮明性などに優れた特徴を有しているが、耐光性や耐水性に劣ることから、近年、染料から顔料へ移行しつつある。更に、インクジェットプリンターによる印刷分野が、屋内の印刷から屋外のポスター印刷等に広がるに連れ、印刷画像に対してより高度の耐光性が要求されるようになってきた。

【0004】 着色剤として顔料を用いる方法は古くから研究されており、例えば、特開昭47-12104号公報、特開昭56-147859号公報、特開昭56-147863号公報、特開昭56-147865号公報等多くの提案がなされている。

【0005】 顔料系のインクジェットプリンター用水性記録液を得るために、顔料を水性媒体中に分散させるには、界面活性剤や水溶性樹脂を使用して粉末顔料を分散する方法が一般的であり、現在でも広く行われている。しかしながら、界面活性剤を用いて分散された顔料を含有するインクジェットプリンター用水性記録液は、得られる画像の耐水性が極めて悪く、限られた用途にしか使用できない、という問題点がある。

【0006】 また、水溶性樹脂を含有する水性媒体中に顔料を分散させるには、概して、有機溶剤媒体中に顔料を分散させる場合よりも困難であり、顔料を高度なレベルで微細に分散し、かつ、その状態を安定に保つことは難しい。

【0007】 一方、水溶性樹脂を用いて顔料を単に分散させた場合、顔料と樹脂との結合が吸着という弱い結合のみによるものであり、たとえ、製造直後において、微細に分散されていたものであっても、顔料が経時的に凝集するので、貯蔵安定性は良くない、という問題点がある。

【0008】 顔料の分散性を改良する方法として、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂中に分散してなる顔料の水性分散体に、酸を添加して当該樹脂を疎水性化することによって樹脂を顔料に固着する、いわゆる酸析法が知られている。

【0009】 例え、ロジンを使用して酸析法により顔料に固着して、分散性の良好な粉末顔料を得る手法が知られている。しかしながら、ロジンは、その分子量が小さいために被膜形成性樹脂となり得ず、インクジェットプリンター用水性記録液に使用した場合、ロジン単独では安定な水性記録液が得られず、また、得られた画像も

性能の低いものとなってしまう、という問題点がある。

【0010】この問題点を解決するために、特開昭50-122528号公報、特公昭61-11979号公報には、比較的高分子量のアクリル系樹脂という限定された樹脂を使用して酸析を行い、粉末または固形顔料を得る方法が開示されている。

【0011】しかしながら、これら的方法では、いずれも、酸析後に粉末化あるいは固形化されるため、その過程でもって顔料が少なからず凝集してしまい、インクジェットプリンター用水性記録液に使用する際には、再び分散という手間の掛かる工程が必要とならざるを得ない、という問題点がある。しかも、これらの方法で得られる粉末または固形顔料は、未処理の粉末顔料よりも易分散性であるとはい、一度粉末化あるいは固形化した顔料であるため、インクジェットプリンター用水性記録液に使用できるような高度な彩度や着色力を発揮する程度に分散するには、かなりの労力を要する、という問題点もある。

【0012】一方、米国特許4,166,811号明細書には、親水性の高い水溶性樹脂を使用し、酸析後に塩基性化合物でもって再中和を行ない、水性媒体に分散し易い顔料を得る方法が開示されている。

【0013】しかしながら、この方法の基本構成は、塩基性化合物でもって再中和した後に、粉末化または固形化する方法であって、水性媒体中に再分散する際には、やはり、一度粉末化あるいは固形化されたものは顔料の再凝集の問題を無視することができず、高度なレベルで被塗物の彩度や着色力を発揮できないといった問題点がある。また、粉末化または固形化後に水性媒体に再分散し易くするために、この方法において使用できる樹脂は、分子量が低く、かつ、酸価がかなり高いものとなっており、着色剤として塗装された塗膜の強靭性や耐水性が極めて低いものとなってしまう、という問題点もある。

【0014】インクジェットプリンター用水性記録液は、通常、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色で構成され、着色剤に顔料を用いる場合、通常、イエロー色にC. I. Pigment Yellow 17、マゼンタ色にC. I. Pigment Red 122、シアン色にC. I. Pigment Blue 15:3またはC. I. Pigment Blue 15:4、黒色にはカーボンブラック等が用いられる。

【0015】しかし、特にイエロー色に使用されているC. I. Pigment Yellow 17は耐光性が不十分であり、実用性に乏しい。耐光性の改良方法として、例えばヨーロッパ特許778,321号明細書には、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74をインクジェ

ットプリンター用記録液として使用し、耐水性、耐光性及び色相を改良できることが記載されているが、屋外のポスター用として使用するには耐光性は不十分である。

【0016】また、一般的に耐光性の改良方法として、耐光性に劣る記録液に対して、色相、彩度等適性の許す範囲において、単に耐光性の良い顔料を使用した記録液を混合することは考えられるが、必ず彩度の低下等他の諸適性を低下させることになり、実用的な製品とは成りにくい。

【0017】また、特開平9-31360には、塩基性化合物を用いて中和されたカルボキシル基を有する樹脂でもって微分散された顔料の水性分散体を、酸性化合物を用いてpHを中性または酸性として樹脂を疎水性化することによって樹脂を顔料に強く固着し（いわゆる「酸析」）、次いで、必要に応じて、濾過および水洗後、再度塩基性化合物を用いてカルボキシル基を中和して水に再分散させることによって、光沢、発色性及び着色力を高度に発揮するに充分な程度に微分散され、しかも、貯蔵安定性にも優れた水性顔料分散体を得ることができる

【0018】しかし、インクジェットプリンター用水性記録液には、一般に、インクとしての印字特性を付加するため、エチレングリコール、グリセリン、pH調整剤、活性剤等を加えるため、上記ヨーロッパ特許778,321号及び特開平9-31360のような方法で得られた水性顔料分散体をもってしても、イエロー色のインクジェットプリンター用水性記録液は貯蔵中に粘度上昇や粒子径増大等を起こし、記録液の貯蔵安定性を実用的なレベルまで解決するには至っていない。

【0019】このように、従来の方法では、画像の耐光性、彩度及び記録液の貯蔵安定性を同時に満足するようなインクジェットプリンター用水性記録液を得ることができない。

#### 【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、インクジェットプリンターに使用するイエロー顔料系水性記録液において、特にC. I. Pigment Yellow 185、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上の顔料を含有する水性記録液の印刷画像の耐光性、彩度を改良し、記録液の貯蔵安定性をも同時に満足する極めて実用的な記録液を得ることである。

#### 【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、有機高分子化合物

で被覆されていない顔料微粒子と有機高分子化合物を単に共存させるのではなく、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物でもって、特定のイエロー顔料同士の組み合わせからなる顔料を被覆した着色微粒子を含めるようにすると、耐水性、色相が優れるのみならず、印刷画像の耐光性、彩度及び記録液の貯蔵安定性を同時に満足するインクジェットプリンター用水性記録液を得ることができることを見出し、本研究を完成するに至った。

【0022】即ち、本発明は次の発明を提供する。

(1) 中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液において、顔料がC. I. Pigment Yellow 185、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上の顔料と、C. I. Pigment Yellow 154とを同時に含有することを特徴とするインクジェットプリンター用水性記録液。

【0023】(2) アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150KOHmg/gのカルボキシル基を有する有機高分子化合物である上記(1)記載のインクジェットプリンター用水性記録液。

【0024】(3) アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150KOHmg/gのカルボキシル基を有する有機高分子化合物であり、かつ、水酸基価20～120KOHmg/gの水酸基を有する有機高分子化合物である上記(1)または(2)記載のインクジェットプリンター用水性記録液。

【0025】(4) アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化した有機高分子化合物と水性媒体との混合液中に顔料を分散させた後、酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させることにより、顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆し、次いで塩基性化合物を加えて、アニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して水性媒体中に分散させてなる水性顔料分散体を含有するものである上記(1)、(2)または(3)記載のインクジェットプリンター用水性記録液。

【0026】(5) 中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法であって、記録液の製造工程において、顔料がC. I. Pigment Yellow 185、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment

10 Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上の顔料と、C. I. Pigment Yellow 154とを同時に含有させて分散することを特徴とするインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0027】(6) アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150KOHmg/gのカルボキシル基を有する有機高分子化合物である上記(5)記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0028】(7) アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150KOHmg/gのカルボキシル基を有する有機高分子化合物であり、かつ、水酸基価20～120KOHmg/gの水酸基を有する有機高分子化合物である上記(5)または(6)記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0029】(8) アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化した有機高分子化合物と水性媒体との混合液中に顔料を分散させた後、酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させることにより、顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆し、次いで塩基性化合物を加えて、アニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して水性媒体中に分散させてなる水性顔料分散体を含有するものである上記(5)、(6)又は(7)記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0030】尚、本発明における酸価は、樹脂固形分1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg量で表わし、また、水酸基価は、樹脂固形分1gを中和するのに必要な冰酢酸と当モル数の水酸化カリウムのmg量で表わす。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の水性記録液の製造方法は、基本的には次の製造工程からなる。

(1) アニオン性基を有する有機高分子化合物またはその有機溶剤溶液と塩基性化合物とを混合し、水溶性化した状態の、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物またはその有機溶剤溶液と水性媒体とを混合する。

(2) 混合液中に顔料を混合した後(懸濁液)、分散機等で顔料を分散する(顔料分散液)。

(3) 必要に応じて、溶剤を蒸留して除く。

(4) 酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させるることによって、顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆する。

(5) 必要に応じて、濾過および水洗を行う。

(6) 塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して、水性媒体中に分散させる(水性分散体)。

Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上の顔料と、C. I. Pigment Yellow 154とを同時に含有させて分散することを特徴とするインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0027】(6) アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150KOHmg/gのカルボキシル基を有する有機高分子化合物である上記(5)記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0028】(7) アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150KOHmg/gのカルボキシル基を有する有機高分子化合物であり、かつ、水酸基価20～120KOHmg/gの水酸基を有する有機高分子化合物である上記(5)または(6)記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0029】(8) アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化した有機高分子化合物と水性媒体との混合液中に顔料を分散させた後、酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させることにより、顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆し、次いで塩基性化合物を加えて、アニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して水性媒体中に分散させてなる水性顔料分散体を含有するものである上記(5)、(6)又は(7)記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0030】尚、本発明における酸価は、樹脂固形分1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg量で表わし、また、水酸基価は、樹脂固形分1gを中和するのに必要な冰酢酸と当モル数の水酸化カリウムのmg量で表わす。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の水性記録液の製造方法は、基本的には次の製造工程からなる。

(1) アニオン性基を有する有機高分子化合物またはその有機溶剤溶液と塩基性化合物とを混合し、水溶性化した状態の、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物またはその有機溶剤溶液と水性媒体とを混合する。

(2) 混合液中に顔料を混合した後(懸濁液)、分散機等で顔料を分散する(顔料分散液)。

(3) 必要に応じて、溶剤を蒸留して除く。

(4) 酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させるることによって、顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆する。

(5) 必要に応じて、濾過および水洗を行う。

(6) 塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して、水性媒体中に分散させる(水性分散体)。

【0032】本発明において使用するアニオン性基を有する有機高分子化合物としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、アニオン性基に基づく酸価が30～150 (KOHmg/g) の範囲にある有機高分子化合物が好ましい。アニオン性基としては、カルボキシル基が代表的である。

【0033】そのような有機高分子化合物としては、例えば、ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ロジン変性樹脂などが挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基の導入の容易さ、被膜の強靭性などの面から、ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂が好ましい。

【0034】実施の形態として、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基の如きアニオン性基を有する有機高分子化合物中のアニオン性基を、アンモニアやトリエチルアミンの如き有機アミンや水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を用いて中和することによって、水に対する自己分散能又は溶解能が付与し、カルボキシル基を有する有機高分子化合物中のカルボキシル基を、塩基で以て中和せしめるという形のものが最も好ましい。

【0035】これらアニオン性基を有する有機高分子化合物中には、これらのアニオン性基を2種以上有しても良い。

【0036】本発明において使用するビニル系共重合体としては、例えば、アクリル酸樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、アクリル酸エステルースチレン共重合体樹脂、メタクリル酸エステルースチレン共重合体樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体樹脂、含フッ素ビニル系共重合体樹脂などが挙げられる。

【0037】また、本発明において使用するポリエステル樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、適度な水溶性または水分散性を付与するため、アニオン性基としてカルボキシル基を含有することが必須である。

【0038】カルボキシル基を有するビニル系共重合体は、カルボキシル基を有する重合性モノマーを含有する重合性モノマー組成物を共重合する方法によって容易に製造することができる。カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノブチルの如きマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノブチルの如きイタコン酸モノアルキル類などが挙げられるが、特にアクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸が好ましい。

【0039】重合性モノマー組成物中に含まれるカルボキシル基を有する重合性ビニルモノマー以外の重合性ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトル

10 20 30 40 50

エン、 $\alpha$ -メチルスチレンの如き芳香族ビニルモノマー類；アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルの如きアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ブキシメチル、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸イソボルニルの如きメタクリル酸エステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルの如き重合性ニトリル類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンの如きフッ素原子を有するビニルモノマー類；メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾールの如き第3級アミノ基含有モノマー類；2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒペリジルメタクリレートの如き紫外線吸収性または酸化防止性を有するモノマー類；N-ビニルピロリドン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸1, 3-ジオキソラン-2-オーン-4-イルメチル、1, 3-ジオキソラン-2-オーン-4-イルメチルビニルエーテル、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドの如きN-アルコキシメチルアクリルアミド類などの官能基含有モノマー類； $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランの如き加水分解性アルコキシシラン基を有するモノマー類；メタクリル酸2-ホスホオキシエチル、メタクリル酸4-ホスホオキシブチルの如き磷酸基含有モノマー類；分子末端に重合性不飽和基を1個有するマクロモノマー類などが挙げられるが、特にアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル及びスチレンが好ましい。

【0040】重合性ビニルモノマー組成物の重合方法は、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合など公知の各種重合方法が利用できるが、溶液重合が簡便なので好ましい。重合開始剤としては、公知の過酸化物やアゾ系化合物が使用できる。

【0041】本発明において使用するカルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、カルボキシル基含有化合物

と水酸基含有化合物とを、カルボキシル基が残存するよう、溶融法、溶剤法などの公知の方法によって脱水縮合反応を行って製造される。

【0042】ポリエステル樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、多塩基酸の如きカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオールの如き水酸基を有する化合物とを適宜選択して脱水縮合させて得られるものであり、更に、油脂類または脂肪酸類を使用したものがアルキッド樹脂となる。

【0043】本発明において使用するポリエステル樹脂が有するカルボキシル基は、主に、ポリエステル樹脂を構成する二塩基酸または多塩基酸に由来する未反応のカルボキシル基である。

【0044】二塩基酸または多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、(無水)コハク酸、セバシン酸、ダイマー酸、(無水)マレイン酸、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸などが挙げられる。

【0045】二塩基酸または多塩基酸以外に使用可能なカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、テレフタル酸ジメチルの如き酸の低級アルキルエステル類；安息香酸、p-ターシャリブチル安息香酸、ロジン、水添ロジンの如き一塩基酸類；脂肪酸および油脂類；分子末端に1または2個のカルボキシル基を有するマクロモノマー類；5-ソジウムスルフォイソフタル酸およびそのジメチルエステル類などが挙げられる。

【0046】水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 5-ペンタンジオール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンジコールの如きジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートの如きポリオール類；「カージュラ E-10」(シェル化学工業株式会社製の合成脂肪酸のグリシジルエステル)などのモノグリシジル化合物類、分子片末端に水酸基を2個有するマクロモノマー類などが挙げられる。

【0047】また、ポリエステル樹脂を合成する際に、ひまし油、12-ヒドロキシステアリン酸などの水酸基

含有脂肪酸または油脂類；ジメチロールプロピオン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトンの如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物なども使用できる。

【0048】更に、二塩基酸の一部をジイソシアネート化合物に代えることもできる。本発明において使用するカルボキシル基を有するポリエステル樹脂として、カルボキシル基を有する重合性モノマーをポリエステル樹脂にグラフトした変性ポリエステル樹脂も使用することができる。

【0049】カルボキシル基を有するポリウレタンは、水酸基を有するセグメントとして、ジメチロールプロピオン酸の如きカルボキシル基および水酸基を有する化合物を使用することにより、容易に製造することができる。

【0050】本発明において使用するカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、カルボキシル基を導入する成分としてのジメチロールプロピオン酸の如きカルボキシル基および水酸基を有する化合物を含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分とを反応させることによって、容易に製造することができる。

【0051】ポリオール成分としては、ポリエステルの製造方法において掲げたジオール成分のほか、必要に応じて、3官能以上のポリオール化合物を使用することもできる。

【0052】ポリイソシアネート成分には、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、粗製4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如きジイソシアネート化合物のほか、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如きポリイソシアネート化合物も使用できる。

【0053】ポリウレタン樹脂は、公知の方法で製造できる。例えば、イソシアネート基と反応しない不活性な有機溶剤溶液中で、室温又は40~100°C程度の温度で付加反応を行うのが好ましい。その際、ジブチル錫ジラウレート等の公知の触媒を使用しても良い。

【0054】ポリウレタン樹脂を製造する際の反応系には、ジアミン、ポリアミン、N-メチルジエタノールアミンの如きN-アルキルジアルカノールアミン；ジヒドラジド化合物などの公知の鎖伸長剤も使用できる。

【0055】また、本発明において使用するアニオン性基を有する有機高分子化合物として、水酸基を有するビニル系共重合体またはポリエステル樹脂に、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル

酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸の如き無水多塩基酸を付加反応せしめる方法によって得られるカルボキシル基を有する樹脂も使用することができる。

【0056】本発明で使用するアニオン性基を有する有機高分子化合物としては、酸価30～150の、カルボキシル基を有する有機高分子化合物が好ましい。酸価が150を越えると、親水性が高くなり過ぎるため、被塗物の耐水性が著しく低下する傾向にあり、また、酸価が30よりも低いと、酸析して中和後の水への再分散性が低下する傾向にあるので、好ましくない。同一分子量にて酸価30の内外の有機高分子化合物を比べると、例えば記録液とした時には、30～150の範囲のものを用いた場合には、彩度絶対値がより高くなり、粘度や粒子径の経時変化率が格段に小さくなり、調製直後の粘度及び同粒子径絶対値もより小さくなるので好ましい。

【0057】また、本発明において使用するアニオン性基を有する有機高分子化合物は、カルボキシル基に加えて、水酸基を有するものがより好ましく、水酸基に基づく水酸基価( $KOHmg/g$ )が20～120の範囲がより好ましい。

【0058】即ち、アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150でかつ水酸基価20～120の、カルボキシル基と水酸基を有する有機高分子化合物がより好ましい。水酸基価が120を越えると、親水性が高くなり過ぎるため、被塗物の耐水性が低下する傾向にあり好ましくない。有機高分子化合物に結合した水酸基は、例えば焼き付け塗料、焼き付けインキ、捺染剤などに使用するとき、硬化剤と反応して、より強固な膜を形成することができる。

【0059】カルボキシル基及び水酸基を有するビニル系共重合体は、カルボキシル基を有するビニル系共重合体を製造する際に使用した重合性モノマーと水酸基を有する重合性モノマーとを共重合する方法により、容易に製造することができる。

【0060】水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチルの如き水酸基を有するアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル；「プラクセル FM-2」、「プラクセル FA-2」(ダイセル化学工業株式会社製)に代表されるラクトン化合物を付加したメタアクリルモノマー類；メタクリル酸ポリエチレンジコールトモノマー類；モノメタクリル酸ポリプロピレンジコールモノマー類；ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き水酸基を有するアルキルビニルエーテル等が挙げられるが、特にアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

が好ましい。

【0061】カルボキシル基及び水酸基を有するポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂の脱水縮合反応において、公知の方法に従って、水酸基が残存するように反応すればよい。残存する水酸基は、ジオール化合物、ポリオール化合物またはカルボン酸ポリオール化合物などに由来する未反応基である。

【0062】本発明において使用するカルボキシル基を有するビニル系共重合体及びポリウレタン樹脂は、数平均分子量が5,000～20,000の範囲にあるものが好ましい。数平均分子量が5,000よりも小さい場合、得られた水性顔料分散体を被覆剤に使用した時に、塗膜が脆くなる傾向にあるので好ましくない。また、数平均分子量が、20,000よりも大きい場合、微細な水性顔料分散体を得にくくなる傾向にあるので好ましくない。

【0063】本発明において使用するポリエステル樹脂は、分岐型であることがほとんどなので、線状のビニル系共重合体などの場合とは異なり、数平均分子量が小さい場合であっても重量平均分子量が大きいので、塗膜として充分なる強韌性を有する。従って、当該ポリエステル樹脂は、数平均分子量が1,000～20,000の範囲にあるものが好ましく、重量平均分子量では、5,000～100,000の範囲にあるものが好ましい。

【0064】本発明において使用する顔料としては、第一の必須成分としてC. I. Pigment Yellow 154を用いた上で、第二の必須成分としてC. I. Pigment Yellow 185、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上の顔料が用いられる。即ち、本発明の記録液では、顔料として、上記第一の必須成分と、上記第二の必須成分とが同時に含有分散されており、本発明の製造方法では、これらを同時に含有させて分散が行われる。

【0065】本発明において使用する顔料は、粉末および固形化されたものであっても良く、また、水性スラリーやプレスケーキといった水に分散した状態の顔料であっても良い。

【0066】次に、本発明の製造方法をその工程に従って、順次、説明する。本発明では、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを含む混合液を、顔料が所定粒子径で狭い粒子径分布となり、均一に安定的微分散するまで分散装置等に通して、充分に混合して顔料分散液とする。

【0067】この懸濁液には、当該有機高分子化合物と顔料の他に、分散すべき媒体たる液媒体とが通常は含ま

れる。この液媒体としては、有機溶剤や水性媒体が用いられる。本発明では、液媒体を構成する主たる溶媒が、有機溶剤のものを有機溶剤媒体、水のものを水性媒体という場合がある。

【0068】塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合、分散する工程では、次の2方法が適当である。

【0069】(1) 有機溶剤媒体中で、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合し懸濁液とし、顔料を分散した後、水性媒体中に分散する。

(2) 水性媒体中で、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合、分散する。

【0070】塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合し、分散する工程に適用できる第1の方法である有機溶剤中での分散では、まず、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物の有機溶剤溶液と顔料とを含む懸濁液を得て、これを、例えばビーズミル、ボールミル、サンドミル、コロイドミルなどの公知の分散機を使用して微細に分散する。

【0071】この時、使用される有機溶剤は、一般にアニオン性基を有する有機高分子化合物に対する溶解性が良く、アニオン性基を有する有機高分子化合物の合成上も問題がないもの、蒸気圧が水より高く、脱溶剤し易いもの、更に、水と混和性のあるものが好ましい。

【0072】そのような溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどが特に好ましい。水との混和性は低いが、メチルイソプロピルケトン、メチル-n-ブロピルケトン、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブロピル、塩化メチレンなども使用できる。

【0073】有機溶剤媒体中に分散させた、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とからなる顔料分散液を更に水性媒体中に分散させるには、次のような方法が適当である。

【0074】水性媒体中に分散する時には、通常の低シェアでの攪拌、ホモジナイザーなどの高シェア攪拌、あるいは、超音波などを使用して行う。また、水性媒体中への分散を補助する目的でもって、界面活性剤や保護コロイドなどを、塗膜の耐水性を著しく低下させない範囲で併用することもできる。

【0075】アニオン性基を有する有機高分子化合物を中和するための塩基性化合物としては、無機塩基と有機アミンが挙げられる。無機塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや水酸化リチウム等が挙げられる。有機アミンとしては、例えばアンモニア、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノール

アミン、トリブチルアミン、N-メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチル-2-アミノ-1,3-ブロパンジオール、2-(アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ピペリジン、モルフォリン等が挙げられる。

【0076】次に、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合し、分散する工程に適用できる第2の方法である水性媒体中での分散は、まず、アニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を前記した塩基性化合物を用いて中和し、水性媒体中で顔料と混合し、分散する。

【0077】この時、水に溶解または分散した、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物が、有機溶剤を含有していても差し支えないし、脱溶剤を行って実質的に水のみの媒体であってもよい。顔料は、粉末顔料、水性スラリー、プレスケーキのいずれも使用できる。水性媒体中で分散する場合においては、顔料は、顔料粒子の2次凝集の少ない、水性スラリーまたはプレスケーキを使用することが好ましい。分散方法、有機溶剤、塩基性化合物は、有機溶剤媒体中での分散の場合と同じ方法、同じ材料で可能である。

【0078】塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合、分散する上記方法としては、前者(1)の方法が好適である。

【0079】本発明では、上記した通り、顔料分散液を得て、それを用いて公知慣用の方法により、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液を得る。

【0080】本発明の当該水性記録液は、好適には、上記(4)の方法で調製できる。より具体的には、(i) アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化した、中和されていないアニオン性基をさらに有していても良い有機高分子化合物と水性媒体とを含有する、有機溶剤を含んでいても良い液媒体中に顔料を混合し懸濁液とし、懸濁液を更に充分に混合し、顔料を微分散させた後、(ii) 酸性化合物を加えてアニオン性基有する有機高分子化合物を析出させることにより顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆し、(iii) 次いで塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して水性媒体中に分散させてなる水性分散体を含有することが好ましい。

【0081】上記、本発明では、アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化した、中和されていないアニオン性基をさらに有していても良い有機高分子化合物と、水性媒体とを含有する、有機溶剤を含んでいても良い液媒体は、アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化した有機高分子化合物と水性媒体との混合液と称

する場合がある。

【0082】上記(i)の、顔料が分散すべき液媒体に充分に均一分散していない状態にある懸濁液から、液媒体中に顔料が均一に微分散した顔料分散液を得る工程にて、上記した様な公知慣用の分散装置を用いるわけである。尚、本発明では、酸性化合物を用いてアニオン性基有する有機高分子化合物を析出させることを、酸析と称する場合がある。

【0083】有機溶剤系、水性系いずれの分散の場合であっても、顔料の分散を補助する目的のために、顔料分散剤や湿潤剤を塗膜の耐水性を低下させない範囲で使用することもできる。

【0084】また、顔料を分散する際、あるいは、分散後であって酸析する前に、顔料以外の物質、例えば、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、被覆剤バインダーの硬化触媒、防錆剤、香料、薬剤などを添加することもできる。

【0085】アニオン性基有する有機高分子化合物と顔料との割合は、顔料100重量部に対して、アニオン性基有する有機高分子化合物の固形分量で10～200重量部の範囲が好ましい。アニオン性基有する有機高分子化合物の使用量が10重量部よりも少ない場合、顔料を充分微細に分散しにくくなる傾向にあり、また、200重量部よりも多い場合、分散体中の顔料の割合が少なくなり、水性顔料分散体を塗装剤などに使用した時に、配合設計上の余裕がなくなる傾向にあるので、好ましくない。

【0086】水性媒体中に微分散された顔料をアニオン性基有する有機高分子化合物で被覆する目的で行われる酸析は、酸性化合物を加えてpHを中性または酸性とすることによって、塩基性化合物によって中和されたアニオン性基有する有機高分子化合物を析出させるものである。この酸析を行うと、顔料の表面が確実に有機高分子化合物で被覆されるので、従来の様な吸着レベルで顔料の表面に有機高分子化合物が存在する場合よりも、より優れた特性を示す。

【0087】使用される酸性化合物としては、例えば、塩酸、硫酸、磷酸、硝酸の如き無機酸類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸の如き有機酸類などが使用できるが、排水中の有機物が少なく、かつ、酸析効果も大きい塩酸、硫酸が好ましい。酸析時のpHは3～6の範囲が好ましいが、顔料によっては酸によって分解されるものもあり、このような顔料の場合には、pH4～7の範囲で酸析することが好ましい。また、酸析を行う前に、系に存在する有機溶剤を減圧蒸留、常圧蒸留などの方法を用いて予め除いておくことが好ましい。

【0088】酸析後、必要に応じて濾過及び水洗を行って、アニオン性基有する有機高分子化合物で被覆された顔料の含水ケーキを得る。濾過方法としては、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離など公知の方法が採用できる。

【0089】この含水ケーキは、乾燥させることなく、含水した状態のままで塩基性化合物でもってアニオン性基を再中和することによって、顔料粒子が凝集することなく、微細な状態を保持したままで、水性媒体中に再分散される。再分散させるための塩基性化合物としては、アニオン性基を有する有機高分子化合物を中和するため使用した塩基性化合物と同じ物が使用できる。

【0090】このようにして得られる塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる水性分散体は、体積平均粒子径が10～500nmの範囲にあるものが好ましい。体積平均粒子径が500nmよりも大きい場合、塗膜の光沢、発色性、着色力に優れたものが得難くなる傾向にあるので好ましくなく、また、体積平均粒子径が10nmよりも小さいものを得ることは非常に困難で現実的ではない。

【0091】本発明で得られる塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる水性顔料分散体の評価方法としては、例えば次の様な方法がある。

【0092】まず水性分散体に更にインクとしての印字特性を付与するため、エチレングリコール、グリセリン、pH調整剤、活性剤等を加えてインクジェットプリンター用水性記録液に調製した後、インクジェットプリンターのカートリッジに詰めて印刷する。

【0093】まず、得られるカラー画像の彩度を測定する。次にカラー画像を耐光性試験機にて試験し、試験前後の画像の色差を測定する。更に貯蔵安定性の評価としては、例えば調製したインクジェットプリンター用水性記録液を70℃の恒温槽中に静置保存し、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化を測定することにより評価できる。

【0094】上記のようにして得られるインクジェットプリンター用水性記録液を用いて記録画像を形成させる方法としては、例えばオンドマンドタイプのインクジェットプリンターを用いて、各種の紙、シート、フィルム、繊維、金属等に印字させる方法がある。

【0095】インクジェットプリンターとしては、特に限定されないが、例えばプリンターヘッドに圧電素子を用いたピエゾ方式や、記録液に熱エネルギーを加え微細孔から記録液を液滴として吐出させて記録するサーマル方式等があげられる。更に、印字後に熱や紫外線等のエネルギーを加えることによって画像を定着させることも可能である。

【0096】以上のようにして製造される水性顔料分散体は印刷画像の耐光性、彩度及び記録液の貯蔵安定性を同時に満足する極めて実用的なインクジェットプリンター用水性記録液として使用することができる。

【0097】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるも

のではない。以下の実施例において、「部」および「%」は、特に断りのない限り、すべて重量基準である。

【0098】また、以下の実施例における分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定したものである。

【0099】また、インクジェットプリンターに、キャノン社製のインクジェットプリンターBJC-400J、耐光性の測定にスガ試験機社製の耐光試験機FAL-5H型、カラー画像の測色に英国データカラー社 (datacolor社) 製のSPECTRAFLASH \*

スチレン	200部
メタクリル酸n-ブチル	400部
アクリル酸n-ブチル	50部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	150部
メタクリル酸	200部
パープチル○	80部

(日本油脂(株)製のtert-ブチルパーオキシオクトエート)

【0102】とからなる混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるようにメチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価130、水酸基価6.5、数平均分子量13,000の有機高分子化合物溶液Aを得た。

メタクリル酸n-ブチル	685部
アクリル酸n-ブチル	25部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	150部
アクリル酸	140部
パープチル○	80部

【0105】とからなる混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるようにメチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価100、水酸基価6.5、数平均分子量9,000の有機高分子化合物溶液Bを得た。

【0106】<合成例3> (低水酸基価ビニル系共重合★)

メタクリル酸n-ブチル	735部
アクリル酸n-ブチル	50部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	75部
アクリル酸	140部
パープチル○	80部

【0108】とからなる混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるようにメチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価100、水酸基価3.3、数平均分子量9,000の有機高分子化合物溶液Cを得た。

【0109】<合成例4> (ビニル系共重合体の合成★)

メタクリル酸n-ブチル	335部
アクリル酸n-ブチル	358部

\* 500、インクジェットプリンター用水性記録液の粘度測定にR-500型粘度計(東機産業社製、60 rpm値)、体積平均粒子径測定にマイクロトラックUPA-150(日機装社製レーザードップラー式粒度分布計)を使用した。

【0100】<合成例1> (ビニル系共重合体の合成) 滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、搅拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つロフラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、窒素シール下に、搅拌しながら液温を78℃まで昇温させた後、

【0101】

メタクリル酸n-ブチル	200部
アクリル酸n-ブチル	400部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	50部
アクリル酸	150部
パープチル○	200部
	80部

(日本油脂(株)製のtert-ブチルパーオキシオクトエート)

※【0103】<合成例2> (ビニル系共重合体の合成) 20 滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、搅拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つロフラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、窒素シール下に、搅拌しながら液温を78℃まで昇温させた後、

【0104】

メタクリル酸n-ブチル	685部
アクリル酸n-ブチル	25部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	150部
アクリル酸	140部
パープチル○	80部

30★体の合成)

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、搅拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つロフラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、窒素シール下に、搅拌しながら液温を78℃まで昇温させた後、

【0107】

メタクリル酸n-ブチル	735部
アクリル酸n-ブチル	50部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	75部
アクリル酸	140部
パープチル○	80部

☆加熱架橋型)

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、搅拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つロフラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、窒素シール下に、搅拌しながら液温を78℃まで昇温させた後、

【0110】

19

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	
メタクリル酸	
メタクリル酸グリシジル	
ペーブル O	

20

150部
107部
50部
80部

【0111】とからなる混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるようにメチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価70、水酸基価65、数平均分子量10,000の有機高分子化合物溶液Dを得た。

\*10

「カージュラ E-10」	100部
(シェル化学工業株式会社製の合成脂肪酸のグリシジルエステル)	
アジピン酸	241部
ヘキサヒドロ無水フタル酸	376部
ネオペンチルグリコール	195部
トリメチロールプロパン	165部
ジブチル錫ジオキサイド	0.5部

【0114】とを仕込み、脱水しながら5時間掛けて190℃まで昇温し、同温度にて脱水縮合反応を行った。サンプリングを行って酸価を測定し、目標酸価が60となるように反応を終了した。反応混合物を放冷した後、不揮発分が65%と成るようにメチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価が61、数平均分子量が2,200、重量平均分子量が30,000、樹脂固形分当たりの水酸基価が60である有機高分子化合物溶液Eを得※

ジメチロールプロピオニ酸	129部
「プラクセル 212」	521部
(ダイセル化学工業株式会社製のポリラクトンジオール)	

イソホロンジイソシアネート

【0117】とを仕込み、78℃で2時間反応させた後、ジブチル錫ジラウレート0.1部を加えて、更に同温度にて4時間反応させた。反応混合物を30℃まで放冷した後、エチレンジアミン5.8部をメチルエチルケ★

&lt;実施例1&gt;

(1) 顔料分散工程

容量250ccのガラスビンに、

イオン交換水	42.0部
10%水酸化ナトリウム	2.0部

を秤り込み、攪拌下に

合成例1で得た有機高分子化合物溶液A	8.0部
--------------------	------

(ビニル系共重合体、酸価130、水酸基価65)

を加えて混合液とする。更にイエロー顔料

Symuler Fast Yellow 4192 4.0

(大日本インキ化学工業株式会社製

C. I. Pigment Yellow 154)

Paliotol Yellow D1155 4.0部

(BASF社製

C. I. Pigment Yellow 185)

【0119】を秤り込み(懸濁液)、平均粒子径が0.

5mmのジルコニアビーズ250gを加え、ペイントシェ

50 (カーパー(東洋精機社製)を用いて4時間分散を行った

(懸濁液から顔料分散液へ)。分散終了後、ジルコニア

ビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる顔料分散液を得た。

【0120】(2) 溶剤蒸留

塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる顔料分散液に水を加えて倍に希釈した後、常圧蒸留によってメチルエチルケトンを蒸留した。

【0121】(3) 酸析

溶剤蒸留後の顔料分散液をディスパーで搅拌しながら、1規定塩酸を加えて顔料分散液のpHを3~5とし、有機高分子化合物を析出させ、カルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を被覆した。

\* 【0124】

(6) インクジェットプリンター用水性記録液の調製

上記水性分散体A-1	20.0部
イオン交換水	44.4部
エチレングリコール	4.0部
グリセリン	8.0部
ジエタノールアミン	2.4部
エマルゲン147(花王社製のノニオン活性剤)	1.2部

【0125】を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0126】調製した上記記録液をキャノン社製のインクジェットプリンターBJC-400Jのカートリッジに詰め、カラーBJペーパー(キャノン社製)に印刷し、イエローの画像を得た。

【0127】このイエロー画像を、SPECTRALASH 500(D65光源、10度視野)で測色を行い、彩度C\*を求めた。また、上記イエロー画像を、スガ試験機社製の耐光試験機FAL-5H型で300時間耐光性試験した後、試験前後の画像をSPECTRALASH 500(D65光源、10度視野)で測色を行い、色差ΔE\*を求めた。更に、調製した記録液を70°Cの恒温槽中に静置し、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化を測定し貯蔵安定性を評価した。結果を表-1に記す。記録液同士を単に混合した比較例1に比べ、耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0128】<実施例2>実施例1におけるイエロー顔料Paliotol Yellow D1155に代えてNovoperm Yellow PH-G(クラリアント社製C. I. Pigment Yellow 180)を使用した以外は、実施例1と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定し

\* 【0122】(4) 濾過及び水洗

カルボキシル基を有する有機高分子化合物で被覆された顔料のスラリーを吸引濾過、水洗して、含水ケーキを得た。

【0123】(5) 中和及び水性媒体への再分散

ディスパーで搅拌下、含水ケーキに、水酸化ナトリウムの10%水溶液を加え水性分散体のpHを8.5~9.5とした。更に、1時間搅拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%になるように調整して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含む水性分散体A-1を得た。

\* 【0124】

上記水性分散体A-1	20.0部
イオン交換水	44.4部
エチレングリコール	4.0部
グリセリン	8.0部
ジエタノールアミン	2.4部
エマルゲン147(花王社製のノニオン活性剤)	1.2部

た。結果を表-1に記す。記録液同士を単に混合した比較例2に比べ、耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0129】<実施例3>実施例1におけるイエロー顔料Paliotol Yellow D1155に代えてPaliotol Yellow 1840(BASF社製C. I. Pigment Yellow 139)を使用した以外は、実施例1と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0130】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記す。記録液同士を単に混合した比較例3に比べ、耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0131】<実施例4>実施例1におけるイエロー顔料Paliotol Yellow D1155に代えてPaliotol Yellow 1090(BASF社製C. I. Pigment Yellow 138)を使用した以外は、実施例1と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0132】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記す。記録液同士を単に混合した比較例4に比べ、耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0133】<実施例5>実施例1におけるイエロー顔

料 Paliotol Yellow D1155 に代えて Fastogen Super Yellow GR O (大日本インキ化学工業株式会社製 C. I. Pigment Yellow 110) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0134】更に実施例 1 と同様にして、イエロー画像の耐光性、彩度及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1 に記す。記録液同士を単に混合した比較例 5 に比べ、耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0135】<実施例 6> 実施例 1 におけるイエロー顔料 Paliotol Yellow D1155 に代えて Irgazin Yellow 2GLTE (チバスペシャルティケミカルズ社製 C. I. Pigment Yellow 109) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0136】更に実施例 1 と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1 に記す。記録液同士を単に混合した比較例 6 に比べ、耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0137】<実施例 7> 実施例 1 におけるイエロー顔料 Paliotol Yellow D1155 に代えて SUN Fast Yellow 272-4608 (SUN CHEMICAL 社製 C. I. Pigment Yellow 74) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有す\*

#### <実施例 10>

##### (1) 顔料分散工程

容量 250cc のガラスビンに、

イオン交換水

10% 水酸化ナトリウム

を秤り込み、攪拌下に

合成例 4 で得た有機高分子化合物溶液 D

(ビニル系共重合体、加熱架橋型)

を加えて混合液とする。更にイエロー顔料

Symuler Fast Yellow 4192 4.0

(大日本インキ化学工業株式会社製

C. I. Pigment Yellow 154)

Paliotol Yellow D1155

42.0 部

2.0 部

8.0 部

(BASF 社製

C. I. Pigment Yellow 185)

【0144】を秤り込み、平均粒子径が 0.5mm のジルコニアビーズ 250g を加え、ペイントシェーカーを用

\*る有機高分子化合物でイエロー顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0138】更に実施例 1 と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1 に記す。記録液同士を単に混合した比較例 7 に比べ、耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0139】<実施例 8> 実施例 1 における有機高分子化合物溶液 A に代えて合成例 2 で得た有機高分子化合物溶液 B (ビニル系共重合体、酸価 100、水酸基価 6.5) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物でイエロー顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0140】更に実施例 1 と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1 に記す。耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0141】<実施例 9> 実施例 1 における有機高分子化合物溶液 A に代えて合成例 3 で得た有機高分子化合物溶液 C (ビニル系共重合体、酸価 100、水酸基価 3.3) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物でイエロー顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0142】更に実施例 1 と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1 に記す。耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

#### 【0143】

【0144】を秤り込み、平均粒子径が 0.5mm のジルコニアビーズ 250g を加え、ペイントシェーカーを用いて 4 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有す

る有機高分子化合物と顔料からなる顔料分散液を得た。

【0145】(2) 溶剤蒸留

塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる顔料分散液に水を加えて倍に希釈した後、常圧蒸留によってメチルエチルケトンを蒸留した。

【0146】(3) 加熱処理

溶剤蒸留後の顔料分散液をオートクレーブ中で、120°C 4時間で加熱処理をした。

【0147】(4) 酸析

加熱処理後の顔料分散液をディスパーで攪拌しながら、1規定塩酸を加えて顔料分散液のpHを3~5とし、有機高分子化合物を析出させ、カルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を被覆した。

\*

(7) インクジェットプリンター用水性記録液の調製

上記水性分散体D-1	20.0部
イオン交換水	44.4部
エチレングリコール	4.0部
グリセリン	8.0部
ジエタノールアミン	2.4部
エマルゲン147(花王社製のノニオン活性剤)	1.2部

※った。

【0151】を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0152】調製した記録液を実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記す。耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0153】<実施例11>実施例1における有機高分子化合物溶液Aに代えて合成例5で得た有機高分子化合物溶液E(ポリエステル樹脂)を使用した以外は、実施例1と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0154】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記す。40耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであ

(1) 顔料分散工程-1

容量250ccのガラスビンに、

イオン交換水

10%水酸化ナトリウム

を秤り込み、攪拌下に

合成例1で得た有機高分子化合物溶液A

42.0部

2.0部

8.0部

を加えて混合液とする。更にイエロー顔料

Symuler Fast Yellow 4192 8.0

(C. I. Pigment Yellow 154)

\*【0148】(5) 濾過及び水洗

カルボキシル基を有する有機高分子化合物で被覆された顔料のスラリーを吸引濾過、水洗して、含水ケーキを得た。

【0149】(6) 中和及び水性媒体への再分散

ディスパーで攪拌下、含水ケーキに、水酸化ナトリウムの10%水溶液を加え水性分散体のpHを8.5~9.5とした。更に、1時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%になるように調製して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含む水性分散体D-1を得た。

【0150】

10

※った。

【0155】<実施例12>実施例1における有機高分子化合物溶液Aに代えて合成例6で得た有機高分子化合物溶液F(ポリウレタン樹脂)を使用した以外は、実施例1と同様にして、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含むインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

30 【0156】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記す。耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足するものであった。

【0157】<比較例1>実施例1と同様の有機高分子化合物溶液A及びイエロー顔料2種類を使用して、各々単独に、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されていない水性顔料分散体を得た。

【0158】すなわち、

【0159】を秤り込み、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加え、ペイントシェーカーを用いて4時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる水性分散体を得た。

## 【0160】(2) 溶剤蒸留-1

\*

## (3) 顔料分散工程-2

容量250ccのガラスビンに、

イオン交換水

10%水酸化ナトリウム

を秤り込み、攪拌下に

合成例1で得た有機高分子化合物溶液A

42.0部

2.0部

を加えて混合液とする。更にイエロー顔料

8.0部

Palilotol Yellow D1155 8.0部

(C. I. Pigment Yellow 185)

【0162】を秤り込み、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加え、ペイントシェーカーを用いて4時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる水性分散体を得た。

## 【0163】(4) 溶剤蒸留-2

※ 【0164】

## (5) インクジェットプリンター用水性記録液の調製

水性分散体a-1

10.0部

水性分散体a-2

10.0部

イオン交換水

44.4部

エチレングリコール

4.0部

グリセリン

8.0部

ジエタノールアミン

2.4部

エマルゲン147(花王社製のノニオン活性剤)

1.2部

【0165】を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を分散してなるインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0166】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、この比較例の場合には、彩度及び耐光性は単に2種類の記録液の該特性の中間となるだけであった。また、被覆された状態と異なり、吸着レベルで顔料の表面に有機高分子化合物が存在するので、特性の経時変化が大きく、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が増大した。

【0167】<比較例2>実施例2と同様の有機高分子化合物溶液A及びイエロー顔料2種類を使用した以外は比較例1と同様にして、各々単独に、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されていない水性顔料分散体を得た。

【0168】すなわち、合成例1で得た有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料Symuler Fast Yellow 4192(C. I. Pigment Yellow 154)とから水性分散体a-1を、有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料Novoperm Y 50

\*塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる水性分散体に水を加えて倍に希釈した後、常圧蒸留によってメチルエチルケトン及び不揮発分が20%になるまで水を蒸留して水性分散体a-1を得た。

## 【0161】

42.0部

2.0部

8.0部

Palilotol Yellow D1155 8.0部

(C. I. Pigment Yellow 185)

※塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる水性分散体に水を加えて倍に希釈した後、常圧蒸留によってメチルエチルケトン及び不揮発分が20%になるまで水を蒸留して水性分散体a-2を得た。

20 得た。

※ 【0164】

10.0部

10.0部

44.4部

4.0部

8.0部

2.4部

1.2部

30 e l l o w P H - G (C. I. Pigment Y e l l o w 180) とから水性分散体a-3をそれぞれ得た。

【0169】更に、比較例1と同様にして、水性分散体a-1と水性分散体a-3を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を分散してなるインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0170】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、この比較例の場合には、彩度及び耐光性は単に2種類の記録液の該特性の中間となるだけであった。また、特性の経時変化が大きく、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が増大した。

【0171】<比較例3>実施例3と同様の有機高分子化合物溶液A及びイエロー顔料2種類を使用した以外は比較例1と同様にして、各々単独に、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されていない水性顔料分散体を得た。

【0172】すなわち、合成例1で得た有機高分子化

物溶液Aとイエロー顔料Symuler Fast Yellow 4192 (C. I. Pigment Yellow 154) とから水性分散体a-1を、有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料Paliotol Yellow 1840 (C. I. Pigment Yellow 139) とから水性分散体a-4をそれぞれ得た。

【0173】更に、比較例1と同様にして、水性分散体a-1と水性分散体a-4を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を分散してなるインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0174】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、この比較例の場合には、彩度及び耐光性は単に2種類の記録液の該特性の中間となるだけであった。また、特性の経時変化が大きく、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が増大した。

【0175】<比較例4>実施例4と同様の有機高分子化合物溶液A及びイエロー顔料2種類を使用した以外は比較例1と同様にして、各々単独に、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されていない水性顔料分散体を得た。

【0176】すなわち、合成例1で得た有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料Symuler Fast Yellow 4192 (C. I. Pigment Yellow 154) とから水性分散体a-1を、有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料Paliotol Yellow 1090 (C. I. Pigment Yellow 138) とから水性分散体a-5をそれぞれ得た。

【0177】更に、比較例1と同様にして、水性分散体a-1と水性分散体a-5を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を分散してなるインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0178】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、この比較例の場合には、彩度及び耐光性は単に2種類の記録液の該特性の中間となるだけであった。また、特性の経時変化が大きく、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が増大した。

【0179】<比較例5>実施例5と同様の有機高分子化合物溶液A及びイエロー顔料2種類を使用した以外は比較例1と同様にして、各々単独に、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されていない水性顔料分散体を得た。

【0180】すなわち、合成例1で得た有機高分子化合

30  
(16)  
30

物溶液Aとイエロー顔料Symuler Fast Yellow 4192 (C. I. Pigment Yellow 154) とから水性分散体a-1を、有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料Fastogen Super Yellow GRO (C. I. Pigment Yellow 110) とから水性分散体a-6をそれぞれ得た。

【0181】更に、比較例1と同様にして、水性分散体a-1と水性分散体a-6を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を分散してなるインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0182】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、この比較例の場合には、彩度及び耐光性は単に2種類の記録液の該特性の中間となるだけであった。また、特性の経時変化が大きく、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が増大した。

【0183】<比較例6>実施例6と同様の有機高分子化合物溶液A及びイエロー顔料2種類を使用した以外は比較例1と同様にして、各々単独に、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されていない水性顔料分散体を得た。

【0184】すなわち、合成例1で得た有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料Symuler Fast Yellow 4192 (C. I. Pigment Yellow 154) とから水性分散体a-1を、有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料Irgazin Yellow 2GLTE (C. I. Pigment Yellow 109) とから水性分散体a-7をそれぞれ得た。

【0185】更に、比較例1と同様にして、水性分散体a-1と水性分散体a-7を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を分散してなるインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

【0186】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、この比較例の場合には、彩度及び耐光性は単に2種類の記録液の該特性の中間となるだけであった。また、特性の経時変化が大きく、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が増大した。

【0187】<比較例7>実施例7と同様の有機高分子化合物溶液A及びイエロー顔料2種類を使用した以外は比較例1と同様にして、各々単独に、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されていない水性顔料分散体を得た。

【0188】すなわち、合成例1で得た有機高分子化合

物溶液Aとイエロー顔料Symuler Fast Yellow 4192 (C. I. Pigment Yellow 154) とから水性分散体a-1を、有機高分子化合物溶液Aとイエロー顔料SUNFast Yellow 272-4608 (C. I. Pigment Yellow 74) とから水性分散体a-8をそれぞれ得た。

【0189】更に、比較例1と同様にして、水性分散体a-1と水性分散体a-8を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を分散してなるインクジェットプリンター用水性記録液を調製\*

\*した。

【0190】更に実施例1と同様にして、イエロー画像の彩度、耐光性及び記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、この比較例の場合には、彩度及び耐光性は単に2種類の記録液の該特性の中間となるだけであった。また、特性の経時変化が大きく、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が増大した。

【0191】  
10 【表1】

表-1

	イエロー画像の評価		水性記録液の貯蔵安定性			
			粘度 (mPa S)		粒子径 (nm)	
	彩度 C*	耐光性 △E*	直後	70℃ 7日後	直後	70℃ 7日後
実施例 1	80.2	3.7	2.60	2.82	138	141
実施例 2	78.5	9.9	3.10	3.05	155	162
実施例 3	66.2	4.1	3.05	3.12	148	150
実施例 4	72.5	3.5	3.15	3.22	152	160
実施例 5	72.1	3.5	3.28	3.33	155	160
実施例 6	72.0	2.5	3.01	3.11	144	150
実施例 7	68.5	4.0	3.12	3.25	155	158

【0192】

【表2】

表-1 (つづき)

	イエロー画像の評価		水性記録液の貯蔵安定性			
			粘度 (mPa S)		粒子径 (nm)	
	彩度 C'	耐光性 ΔE'	直後	70°C 7日後	直後	70°C 7日後
比較例 1	73.0	6.0	2.66	9.50	139	358
比較例 2	70.1	16.0	4.67	10.50	167	450
比較例 3	62.5	7.0	3.64	12.80	145	372
比較例 4	65.5	6.1	4.65	11.70	170	468
比較例 5	66.0	5.5	2.88	20.70	138	573
比較例 6	67.0	4.5	3.64	15.80	137	359
比較例 7	64.5	9.0	4.68	18.70	183	574

【0193】表-1に示した結果から、比較例1～7と実施例1～7との対比からわかる通り、本発明の製造方法で得た塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる着色微粒子を含んでなるインクジェットプリンター用水性記録液は、有機高分子化合物で顔料が被覆されていない従来の水性分散\*

\*体を含む水性記録液に比べて、カラー画像の彩度、耐光性及び記録液の貯蔵安定性を同時に満足していることが理解できる。

【0194】

【表3】

表-1 (つづき)

	イエロー画像の評価		水性記録液の貯蔵安定性			
			粘度 (mPa S)		粒子径 (nm)	
	彩度 C'	耐光性 ΔE'	直後	70°C 7日後	直後	70°C 7日後
実施例 8	80.0	3.5	3.55	3.85	137	141
実施例 9	79.8	3.2	2.95	3.11	137	140
実施例 10	78.8	3.5	2.98	3.05	145	137
実施例 11	81.2	3.8	3.13	3.25	157	161
実施例 12	79.8	3.7	3.25	3.33	165	160

【0195】

【発明の効果】本発明は、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で、C. I. Pigment

Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109及びC. I. Pigment Yellow 74からなる群から選ばれる1種以上と、C. I. Pigment Yellow 154とのイエロー顔料とを

同時に含有して分散されて被覆してなる着色微粒子を含む水性記録液なので、有機高分子化合物で顔料が被覆されていない従来の水性分散体同士を単に混合したのでは得られない、耐光性、彩度及び貯蔵安定性を同時に満足する極めて実用性の高いインクジェットプリンター用水性記録液を得ることができるという格別顯著な技術的効果を奏する。